

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27244

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 5

庁内整理番号

7610-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-203634

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 宮本 剛

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 横山 泰明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

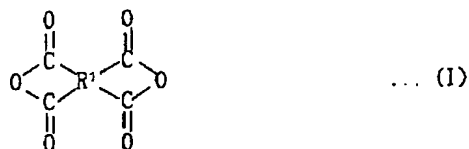
(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 液晶配向剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】プレチルト角が大きい液晶配向剤とする。

【構成】下記一般式(1)



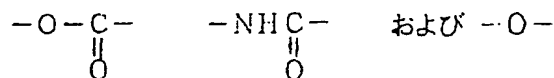
【R¹ は4価の有機基。】

で表わされるテトラカルボン酸二無水物および下記一般

式(II)



【R² は3価または4価の有機基。R³ は



から選ばれるいずれかの2価の有機基。R⁴ はアルキル

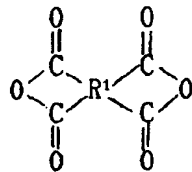
基、シクロアルキル基もしくはビフェル構造を有する1価の有機基。aは1または2。)で表わされる化合物を含有するジアミンとを反応させて得られる重合体および/またはそのイミド化重合体を含有する液晶配向剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

*【化1】

*

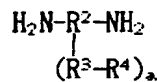


... (I)

ここでR¹は4価の有機基を示す、

で表わされるテトラカルボン酸二無水物 および下記一般式(11) ※【化2】

*



... (II)

ここでR²は3価または4価の有機基を示し、R³は $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、

$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ および $-\text{O}-$ から選ばれるいずれかの2価の有機基を示し、

R⁴はアルキル基、シクロアルキル基もしくはビフェニル構造を有する1価の有機基を示し、そしてaは1または2を示す、

で表わされる化合物を含有するジアミンとを反応させて得られる重合体および/またはそのイミド化重合体を含有する、ことを特徴とする液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶の配向性が良好でプレチルト角が大きい液晶配向剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を有する透明電極付き基板上でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90度連続的に振れるようにしてなるTN型配向セルを有する液晶表示素子(TN型表示素子)が知られている。このTN型表示素子における液晶の配向は、ラビング処理が施された液晶配向膜により形成されている。

【0003】このTN型表示素子は、コントラストおよび視角依存性に劣るため、最近、コントラストおよび視角依存性に優れた液晶表示素子であるSBE(Super twisted Birefringency Effect)表示素子や、SH(Super Homeotropic)表示素子が開発されている。SBE表示素子は、液晶としてネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものをを用い、液晶分子の長軸を基板間で180度以上連続的に振れることにより生じる複屈折効果を利用するものである。またSH表

示素子は、液晶分子の長軸方向の誘電異方性が負の液晶を垂直配向させ、電圧付加により分子を倒して単純マトリクス駆動で動作させるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、SBE表示素子は、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を用いて作製した場合には、液晶配向膜のプレチルト角が小さいため、液晶を基板間で180度以上振れることができず、所要の表示機能を得ることが困難である。

【0005】このため、現在のSBE表示素子の場合には、液晶を配向させるために、二酸化ケイ素を斜方蒸着して形成した液晶配向膜を用いる必要があり、製造工程が煩雑であるなどの問題がある。

【0006】またSH表示素子は、液晶を垂直配向させるために、二酸化ケイ素を斜方蒸着した基板を用いたり、基板をフッ素系の界面活性剤や長鎖アルキル基を有するカップリング剤で処理することが必要である。前記のように、斜方蒸着する場合には製造工程が煩雑で大量生産できず、また界面活性剤やカップリング剤を用いる場合には信頼性が乏しいという問題があった。

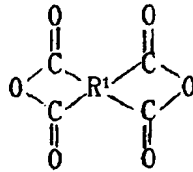
【0007】本発明の目的は、前記従来技術の問題を解決し、液晶の配向性が良好でプレチルト角が大きく、SBEおよびSH表示素子の液晶配向膜用として特に好適に用いることができる液晶配向剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的および利点は、下記一般式(1)

*【0009】

*【化3】



... (I)

ここでR¹は4価の有機基を示す、

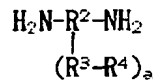
【0010】で表わされるテトラカルボン酸二無水物
(以下「化合物I」という)および

※【0012】

【化4】

【0011】下記一般式(II)

※



... (II)

ここでR²は3価または4価の有機基を示し、R³は $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$

$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ および $-\text{O}-$ から選ばれるいずれかの2価の有機基を示し、

R⁴はアルキル基、シクロアルキル基もしくはビフェニル構造を有する

1価の有機基を示し、そしてaは1または2を示す、

【0013】で表わされる化合物(以下「化合物I I」という)を含有するジアミンとを反応されて得られる重合体(以下「特定重合体I」という)および/またはそのイミド化重合体(以下「特定重合体I I」という)を含有する、ことを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0014】本発明における一般式(1)中のR¹は4価の有機基を示す。4価の有機基とはテトラカルボン酸二無水物から酸無水物基を除いた残基である。

【0015】かかる化合物Iとしては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0016】ピロメリット酸二無水物、3,3',4,

4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィオキシサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちでは2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブ

50

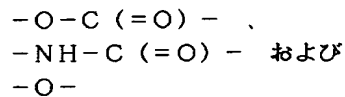
タンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物および1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンが好ましい。

【0017】化合物Iは、一般式(I)で表わされる。一般式(I)中、R²は3価(aが1であるとき)または4価(aが2であるとき)の有機基を示す。

【0018】かかる化合物Iは、例えば特定の反応性基を有するジニトロ化合物とアルキル基、シクロアルキル基もしくはビフェニル構造を有する化合物(以下、アルキル基を有する化合物を「アルキル化合物」、シクロアルキル基を有する化合物を「シクロアルキル化合物」、ビフェニル構造を有する化合物を「ビフェニル化合物」とそれぞれいう)を反応せしめたのち、ニトロ基を還元することによって得られる。

【0019】すなわち、上記一般式(I)中、R²は後述するかかる特定のジニトロ化合物からニトロ基を除外した残基部分を意味する。

【0020】また、R²は2価の有機基であり、



より選ばれる有機基を示す。

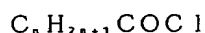
【0021】さらに、R¹はアルキル基、シクロアルキル基もしくはビフェニル構造を有する1価の有機基を示す。

【0022】以下、化合物Iを、R¹の上記2価の有機基ごとに、その例と製造法を詳述する。

【0023】R²が-O-C(=O)-の構造を有する化合物Iは、水酸基を有するジニトロ化合物と酸クロライド基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物もしくはビフェニル化合物を溶媒中、塩基性触媒の存在下で反応させた後、その生成物を還元してニトロ基をアミノ基に変換することによって得られる。

【0024】水酸基を有するジニトロ化合物としては、例えば4,6-ジニトロ- α -クレゾール、3,5-ジニトロ- α -クレゾール、2,4-ジニトロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、2,5-ジニトロフェノール、4,4'-メチレンビス(2-ヒドロキシニトロベンゼン)、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジニトロビフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジニトロビフェニルなどを挙げることができる。

【0025】酸クロライド基を有するアルキル化合物としては、例えば下記式



ここでnは8以上の数であるで表わされる直鎖状もしくは分岐鎖状の化合物が好ましく用いられる。

【0026】具体的には、ノナン酸クロライド、ウンデ

カン酸クロライド、トリデカン酸クロライド、ペンタデカン酸クロライド、ヘプタデカン酸クロライド、ノナデカン酸クロライド、ヘンイコサン酸クロライドなどが挙げられる。

【0027】酸クロライド基を有するシクロアルキル化合物としては、例えば

アビエティック酸クロライド、1-アダマンタンカルボン酸クロライド、シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-n-ブチルシクロヘキサカルボン酸クロライド、4-tert-ブチルシクロヘキサカルボン酸クロライド、シクロブタンカルボン酸クロライド、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸クロライド、シクロペンタンカルボン酸クロライド、シクロプロパンカルボン酸クロライド、1-メチルシクロヘキサカルボン酸クロライド、1-メチルシクロプロパン-1-カルボン酸クロライド、5-ノルボルニル-2-カルボン酸クロライド、4-n-ペンチルシクロヘキサカルボン酸クロライド、デカヒドロ-2-ナフチルカルボン酸クロライド、

【0028】4-(4'-シアノフェニル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-フルオロフェニル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-ジフルオロメトキシフェニル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメチルフェニル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-シアノシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-フルオロシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメトキシシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-ジフルオロメトキシシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライド、4-(4'-フルオロシクロヘキシル)シクロヘキサカルボン酸クロライドなどを挙げることができる。

【0029】酸クロライド基を有するビフェニル化合物としては、例えば

4-(4'-シアノフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ブチルフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ペンチルフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ヘキシルフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ブトキシフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ペントキシフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ヘキソキシフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフルオロメチル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフルオロメトキシ)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフル

オロメチルフェニル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシフェニル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-ジフルオロメチルシフェニル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ジフルオロメチルシクロヘキシル)ベンゾイルクロライド、

【0030】4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-ジフルオロメチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボン酸クロライド、4-(4'-シアノフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-フルオロフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフルオロメチルシフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-ジフルオロメチルシフェニル)ベンゾイルクロライド、4-(4'-トリフルオロメチル)ベンゾイルクロライドなどを挙

げることができる。
【0031】これらの水酸基を有するジニトロ化合物と酸クロライド基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物またはビフェニル化合物との反応に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、ジクロロメタンなどを挙げることができる。また、塩基性触媒としては例えばピリジン、トリエチルアミンなどを挙げることができる。

【0032】反応生成物の還元反応には、例えば亜鉛、鉄、スズ、塩化スズ(II)、硫化ナトリウム(Na₂S, Na₂S₂, Na₂Sx)、ナトリウムヒドロスルフィド、亜ニチオン酸ナトリウム、硫化アンモニウムなどの還元剤が有利に用いられる。また、例えばパラジウム-炭素、白金、ラネーニッケル、白金黒、ロジウム-アルミナ、硫化白金炭素などを触媒とし、水素ガス、ヒドラジン、塩酸などによって還元を行うこともできる。

【0033】還元反応の溶媒としては、例えばエタノール、メタノール、2-プロパノールなどのアルコール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテルなどのエーテル、アンモニア水、トルエン、水、テトラヒドロフラン、クロロホルムまたはジクロロメタンが用いられる。

【0034】R¹が-NH-C(=O)-の構造を有する化合物Iは、アミノ基を有するジニトロ化合物と酸クロライド基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物、ビフェニル化合物を溶媒中、塩基性触媒の存在下で反応させた後、その生成物を還元してニトロ基をアミノ基に変換することによって得られる。

【0035】アミノ基を有するジニトロ化合物として

は、例えば6-クロロ-2,4-ジニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、5,5'-メチレンビス(1-ニトロアニリン)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジニトロジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジニトロビフェニルなどを挙げることができる。

【0036】酸クロライド基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物およびビフェニル化合物としては先に記載したものと同様の化合物が用いられる。

【0037】アミノ基を有するジニトロ化合物と酸クロライド基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物およびビフェニル化合物との反応に用いられる溶媒、塩基性触媒および得られた生成物の還元には上記同種の反応について記述したものと同様の化合物が用いられる。

【0038】R²が-O-の構造を有する化合物IIは、水酸基を有するジニトロ化合物とハロゲン基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物、ビフェニル化合物を塩基性触媒の存在下で反応させるかあるいはハロゲン基を有するジニトロ化合物と水酸基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物、ビフェニル化合物を適当な触媒の存在下で反応させた後、ニトロ基を還元してアミノ基に変換することにより得られる。

【0039】水酸基を有するジニトロ化合物としては、前記した化合物と同様のものを例として挙げることができる。

【0040】ハロゲン基を有するアルキル化合物としては、例えば下記式



ここでmは8以上の数であるで表わされる直鎖状もしくは分岐鎖状の化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0041】具体的な化合物としては、例えばクロロオクタン、クロロデカン、クロロドデカン、クロロテトラデカン、クロロヘキサデカン、クロロオクタデカン、クロロエイコサンなどが挙げられる。

【0042】ハロゲン基を有するジニトロ化合物としては、例えば4,6-ジフルオロ-m-ジニトロベンゼン、p,p'-ジフルオロ-m,m'-ジニトロジフェニルスルフィド、2-クロロ-3,5-ジニトロピリジン、4,4'-メチレンビス(2-クロロベンゼン)、4,4'-メチレンビス(2-プロモベンゼン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジニトロジフェニルエーテル、3,3'-ジプロモ-4,4'-ジニトロジフェニルエーテル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジニトロビフェニル、3,3'-ジプロモ-4,4'-ジニトロビフェニルなどを挙げることができる。

【0043】ハロゲン基を有するシクロアルキル化合物としては、例えば

塩化シクロプロパン、臭化シクロプロパン、塩化シクロ

ブタン、臭化シクロブタン、塩化シクロペンタン、臭化シクロペンタン、塩化シクロヘキサン、臭化シクロヘキサン、塩化シクロヘプタン、臭化シクロヘプタン、塩化シクロオクタン、臭化シクロオクタン、1-塩化アダマンタン、1-臭化アダマンタン、2-塩化アダマンタン、2-臭化アダマンタン、4-(4'-シアノフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-フルオロフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-ジフルオロメトキシフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメチルフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-シアノシクロヘキシル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-フルオロシクロヘキシル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメトキシシクロヘキシル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-ジフルオロメトキシシクロヘキシル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメチルシクロヘキシル)クロロシクロヘキサンなどを挙げることができる。

【0044】ハロゲン基を有するビフェニル化合物としては、例えば

4-(4'-トリフルオロメチルフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメチルフェニル)プロモシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)プロモシクロヘキサン、4-(4'-ジフルオロメトキシフェニル)クロロシクロヘキサン、4-(4'-ジフルオロメトキシフェニル)プロモシクロヘキサン、4-トリフルオロメチル-4'-クロロビシクロヘキサン、4-トリフルオロメチル-4'-プロモビシクロヘキサン、4-トリフルオロメトキシ-4'-クロロビシクロヘキサン、4-トリフルオロメトキシ-4'-プロモビシクロヘキサン、4-ジフルオロメトキシ-4'-クロロビシクロヘキサン、4-ジフルオロメトキシ-4'-プロモビシクロヘキサン、4-(4'-シアノフェニル)クロロベンゼン、4-(4'-フルオロフェニル)クロロベンゼン、4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)クロロベンゼン、4-(4'-ジフルオロメトキシフェニル)クロロベンゼン、4-(4'-トリフルオロメチルフェニル)クロロベンゼンなどを挙げることができる。

【0045】これらの水酸基を有するニトロ化合物とハロゲン基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物またはビフェニル化合物との反応に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、アセトン、水、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノールなどを、触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、酸化バリウム、水素化ナトリウムなどを挙げることができる。

【0046】また、生成物の還元には上記同種の反応について記述したものと同一化合物が用いられる。

【0047】また、ハロゲン基を有するジニトロ化合物と水酸基を有するアルキル化合物、シクロアルキル化合物、ビフェニル化合物との反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、アセトン、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドが、触媒としてはヨウ化第一銅、銅粉などが挙げられる。得られた生成物の還元には上記同種の反応について記述したものと同様の化合物が用いられる。

【0048】本発明に用いられる特定重合体Iは、化合物Iと化合物IIとを反応させて得られる。かかる反応は有機溶媒中で、通常0~150℃、好ましくは0~100℃の反応温度で行なわれる。化合物Iと化合物IIの使用割合は化合物II中のアミノ基1当量に対して化合物Iの酸無水物基を0.2~2当量とするのが好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量である。

【0049】前記特定重合体Iの製造においては、化合物IIの他に、本発明の効果を失わない範囲で、他のジアミン化合物を併用することができる。この他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3'-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4'-アミノフェニル)-10-ヒドロ-アントラセン、9,9-ビス(4'-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンおよび2,2-ビス[(4'-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどのヘテロ原

子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミンなどの脂肪族または脂環族ジアミン；

【0050】

【式5】

【0051】ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数1~12の炭化水素基を示し、pは1~3、qは1~20の整数を示す、などで表わされるジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。これらの中でp-フェニレンジアミンおよび2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

【0052】かかる他のジアミン化合物の使用は、全ジアミン化合物(化合物Iおよび他のジアミン化合物)中、通常0~99.99モル%、好ましくはTNおよびSTN表示素子に用いる場合には80~99.9モル%、SH表示素子に用いる場合では0~50モル%である。

【0053】化合物Iと全ジアミン化合物の使用割合は、全ジアミン化合物中のアミノ基1当量に対して化合物Iの酸無水物基を0.2~2当量とするのが好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量である。

【0054】反応に用いられる有機溶媒としては、反応で生成する特定重合体Iを溶解しうるものであれば特に制限はない。例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒およびm-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、化合物Iおよび全ジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%になるようにするのが好ましい。

【0055】本発明に用いられる特定重合体IIは、上記した特定重合体Iを、加熱して、または脱水剤およびイミド化触媒の存在下でイミド化することにより得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、通常60~200℃、好ましくは100~170℃である。反応温度が60℃未満では反応の進行が遅れ、また200℃を超えると特定重合体IIの分子量が大きく低下する

ことがある。また脱水剤およびイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、前記した有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常0~180℃、好ましくは60~150℃である。脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。またイミド化触媒としては、例えばビリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、特定重合体Iの繰り返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。またイミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対し、0.5~10モルとするのが好ましい。

【0056】なお、前記有機溶媒には、貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類を、生成する重合体が析出しない程度に併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、1,4-ジクロルブタン、トリクロルエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0057】このようにして得られる特定重合体IまたはIIの固有粘度 $[\eta]_{inh} = (1/n) \log \eta_{rel}/C$ 、 $C=0.5 \text{ g/dl}$ 、30℃、N-メチル-2-ピロリドン中、以下同条件にて固有粘度を測定)は、通常、0.05~10dl/g、好ましくは0.05~5dl/gである。

【0058】本発明の液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。

【0059】官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル

10

20

30

40

50

トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドープロビルトリメトキシシラン、3-ウレイドープロビルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-トリメトキシシリルプロビルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロビルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0060】本発明の液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

【0061】まず透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、80~200℃、好ましくは120~200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は、通常、0.001~1 μm、好ましくは0.005~0.5 μmである。

【0062】形成された塗膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻きつけたロールでラビング処理を行なうことにより、液晶配向膜とされる。

【0063】上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラスおよびポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。

【0064】上記透明導電膜としては、SnO₂からなるNE SA膜、In₂O₃-SnO₂からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソ法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。

【0065】液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、あらかじめ官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。

【0066】液晶配向膜が形成された基板は、その2枚を液晶配向膜面をラビング方向が直交または逆平行となるように対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシー

ルし、液晶を充填し、充填口を封止して液晶セルとし、その両面に偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように張り合わせることで液晶表示素子とされる。

【0067】上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0068】上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶、中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。またこれらの液晶に、例えばコレステリクロリド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15(プリティッシュドラックハウス社製)として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらにp-デシロキシベンジリデン-p'-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0069】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0071】なお、実施例中におけるブレチルト角の測定は、[T.J. Schffer, et al., J. Appl. Phys., 48, 1783 (1977), F. Nakano, et al., JPN., J. Appl. Phys., 19, 2013 (1980)]に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により行った。

【0072】また、液晶表示素子の配向性評価は、電圧をオン・オフさせた時の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合良好と判定した。

【0073】合成例1

2,5-ジニトロフェノール18.4gおよびペンタデカン酸クロライド26.1gをトルエン500gに溶解させた後、ピリジン23.73gを徐々に滴下し、25℃で10時間反応を行った。

【0074】次いで、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄した後、トルエンを除去した。その後、エタノールを用いて再結晶を行い、淡黄色のジニトロ化合物32.7gを得た。

【0075】合成例2

合成例1で得られたジニトロ化合物20gをエタノール

15

200gに溶解させ、Pd/C 0.1gおよびヒドラジン1水和物20gを添加し、6時間還流して水添を行い、化合物IIa 8.08gを得た。

【0076】合成例3

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水和物37.7g、p-フェニレンジアミン16.4gおよび化合物IIa 5.9gをN-メチル-2-ピロリドン540gに溶解させ、室温で6時間反応させた。

【0077】次いで反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下で、40℃で15時間乾燥させて、固有粘度0.94dl/gの特定重合体IIa 43.44gを得た。

【0078】合成例4

合成例3で得られた特定重合体IIa 20.0gを380gのγ-ブチロラクトンに溶解し、ピリジン22.14gと無水酢酸16.22gを添加し、120℃で3時間イミド化反応をさせた。

【0079】次いで反応生成液を合成例1と同様に沈澱させ、固有粘度0.94dl/gの特定重合体IIa 11.11gを得た。

【0080】合成例5

合成例1において、酸クロライドを有する化合物を1-アダマンタンカルボン酸クロライド19.7gとした以外は合成例1と同様にしてジニトロ化合物34.4gを得た。

【0081】合成例6

合成例2において、ジニトロ化合物を合成例5で得られたジニトロ化合物25.00gとした以外は合成例2と同様にして化合物IIb 11.44gを得た。

【0082】合成例7

合成例3において、酸無水物を38.44g、p-フェニレンジアミンを16.69gおよび化合物IIaを化合物IIb 4.81gとした以外は合成例3と同様にして特定重合体IIbを得、さらにこの特定重合体IIbを用いて合成例4と同様にイミド化反応を行い、固有粘度1.18dl/gの特定重合体IIb 12.45gを得た。

【0083】合成例8

2,4-ジニトロアニリン18.5gおよび4-(4'-シアノフェニル)ベンゾイルクロライド24.2gをトルエン500gに溶解させた後、ピリジン23.7gを徐々に滴下し、25℃で10時間反応させた。

【0084】次いで、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄した後、トルエンを除去した。その後、エタノールを用いて再結晶を行い、淡黄色のジニトロ化合物21.0gを得た。

【0085】合成例9

合成例8で得られたジニトロ化合物20gをエタノール200gに溶解させ、Pd/C 0.1gおよびヒドラ

16

ジン1水和物20gを添加し、6時間還流して水添し、化合物IIc 7.92gを得た。

【0086】合成例10

合成例3において、酸無水物を37.9g、p-フェニレンジアミンを16.5g、および化合物IIcを5.6gとした以外は合成例3と同様にして特定重合体IIcを得、さらにこの特定重合体IIcを用いて合成例4と同様にイミド化反応を行い、固有粘度1.12dl/gの特定重合体IIc 11.40gを得た。

【0087】合成例11

2,5-ジニトロフェノール18.41g、1-クロロヘキサデカン26.1gおよび水酸化カリウム16.8gをエタノール400gに溶解させた。8時間還流させた後、析出物を濾別し、エタノールから再結晶を行い、ジニトロ化合物32.3gを得た。

【0088】合成例12

合成例11で得られたジニトロ化合物20gをエタノール200gに溶解させ、Pd/C 0.1gおよびヒドラジン1水和物10gを添加し、8時間還流し、水添した。室温まで冷却した後、析出物を濾別し、エタノールを用いて再結晶を行い、化合物IId 8.42gを得た。

【0089】合成例13

合成例3において、酸無水物を40.18g、p-フェニレンジアミンを19.19g、および化合物IIaを化合物IId 0.62gとした以外は合成例3と同様にして特定重合体IIdを得、さらにこの特定重合体IIdを用いて合成例4と同様にイミド化反応を行い、固有粘度1.18dl/gの特定重合体IId 11.33gを得た。

【0090】合成例14

合成例3において、酸無水物を39.06g、p-フェニレンジアミンを17.90g、および化合物IIaを化合物IId 3.34gとした以外は合成例3と同様にして特定重合体IIdを得、さらにこの特定重合体IIdを用いて合成例4と同様にイミド化反応を行い、固有粘度1.00dl/gの特定重合体IIe 13.00gを得た。

【0091】合成例15

合成例11において、1-クロロヘキサデカン1-塩化アダマンタン17.1gとした以外は合成例11と同様にしてジニトロ化合物20.31gを得た。

【0092】合成例16

合成例12において、ニトロ基を有する化合物を合成例15で得られたジニトロ化合物20gとした以外は合成例12と同様にして化合物IIe 10.21gを得た。

【0093】合成例17

合成例3において、酸無水物を40.29g、p-フェニレンジアミンを19.24g、および化合物IIaを

17

化合物 I I e 0.46 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I f を得、さらにこの特定重合体 I f を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 1.00 dl/g の特定重合体 I I f 8.42 g を得た。

【0094】合成例 18

合成例 3 において、酸無水物を 39.58 g、p-フェニレンジアミンを 18.14 g、および化合物 I I a を化合物 I I e 2.28 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I g を得、さらにこの特定重合体 I g を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 0.84 dl/g の特定重合体 I I g 8.33 g を得た。

【0095】合成例 19

合成例 11 において、1-クロロヘキサデカン を 4-(4'-トリフルオロメトキシフェニル)クロロシクロヘキサン 40.21 g とした以外は合成例 11 と同様にしてジニトロ化合物 40.21 g を得た。

【0096】合成例 20

合成例 12 において、ニトロ基を有する化合物を合成例 19 で得られたジニトロ化合物 20.00 g とした以外は合成例 19 と同様にして化合物 I I g 11.11 g を得た。

【0097】合成例 21

合成例 3 において、酸無水物を 40.11 g、p-フェニレンジアミンを 19.16 g、および化合物 I I a を化合物 I I f 0.73 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I h を得、さらにこの特定重合体 I h を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 1.02 dl/g の特定重合体 I I h 8.31 g を得た。

【0098】合成例 22

合成例 3 において、酸無水物を 38.72 g、p-フェニレンジアミンを 17.75 g、および化合物 I I a を化合物 I I f 3.53 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I i を得、さらにこの特定重合体 I i を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 0.82 dl/g の特定重合体 I I i 9.12 g を得た。

【0099】合成例 23

合成例 3 において、酸無水物を 7.78 g ならびに化合物 I I として p-フェニレンジアミン 2.81 g、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン 1.70 g および化合物 I I b を 0.93 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I j を得、さらにこの特定重合体 I j を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 0.98 dl/g の特定重合体 I I j 10.44 g を得た。

【0100】合成例 24

合成例 18 において、p-フェニレンジアミンの代わり

18

に 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 33.26 g とした以外は合成例 18 と同様にして特定重合体 I k を得、さらにこの特定重合体 I k を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 0.78 dl/g の特定重合体 I I k 40.22 g を得た。

【0101】合成例 25

合成例 3 において、酸無水物を 40.47 g、p-フェニレンジアミンを 19.52 g とした以外は合成例 3 と同様にして特定重合体 I l を得、さらにこの特定重合体 I l を用いて合成例 4 と同様にイミド化反応を行い、固有粘度 1.40 dl/g の特定重合体 I I l 12.00 g を得た。

【0102】実施例 1

合成例 3 で得られた重合体 I a 3 g を γ-ブチロラクトン 72 g に溶解させて固形分濃度 4 重量%の溶液とし、この溶液を孔径 1 μm のフィルタで濾過し、液晶配向剤溶液を調製した。

【0103】この溶液を、ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板上の透明電極面に、スピナーを用いて塗布し回転数 3,000 rpm で 3 分間、180℃で 1 時間乾燥し、乾燥膜厚 0.05 μm の塗膜を形成した。

【0104】この塗膜にナイロン製の布を巻きつけたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 500 rpm、ステージ移動速度 1 cm/秒でラビング処理を行った。

【0105】次に一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有する側のそれぞれの外縁に、直径 17 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布したのち、一対の基板を液晶配向膜面が相対するようにし、しかもラビング方向が逆平行になるように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

【0106】次いで液晶注入口より一対の基板間に、ネマチック型液晶(メルク社製、ZLI-1565、2293)を充填したのち、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように貼り合わせ、液晶表示素子を作製した。

【0107】得られた液晶表示素子の配向性は良好であり、液晶を ZLI-1565、2293 とした時のプレチルト角を測定したところ、それぞれ 3.5、4.6 であった。

【0108】実施例 2~12

実施例 1 において、合成例 4、7、10、13、14、17、18、21、22、23、24、25 で得られた特定重合体(I I a~I I k)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製し、その配向性およびプレチルト角を測定し、結果を表 1 に示した。

【0109】

【表 1】

表1

実施例	特定重合体	プレチルト角 (°)		液晶配向性
		ZLI-1565	ZLI-2293	
2	I l a	4.4	4.6	良好
3	I l b	4.9	5.0	同上
4	I l c	3.0	3.1	同上
5	I l d	3.3	5.0	同上
6	I l e	5.9	7.2	同上
7	I l f	3.6	6.3	同上
8	I l g	4.8	7.8	同上
9	I l h	3.9	6.6	同上
10	I l i	12.0	13.4	同上
11	I l j	4.2	5.4	同上
12	I l k	3.6	4.0	同上

【0110】比較例1

合成例25で得られた特定重合体I l lを用いた以外は、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、その評価を行ったところ、プレチルト角は2.5°であった。

【0111】

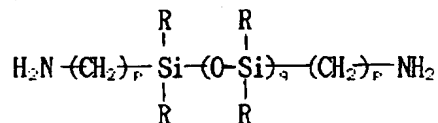
【発明の効果】本発明の液晶配向剤によれば、配向性が良好で、かつ、2～90°のプレチルト角を発現し、STNまたはSH表示素子用として好適な液晶配向膜が得られる。

【0112】また本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、使用する液晶を選

ことができる。

【0113】さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、液晶の配向性および信頼性に優れ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

【化5】



40

THIS PAGE BLANK (USPTO)